



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 16 DEC. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété Industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11354\*03

**BR1**

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 \* 7 / 210502

<b>REMISE DES PIÈCES</b> <b>Réervé à l'INPI</b> <b>15 OCT 2003</b> <b>DATE</b> <b>75 INPI PARIS</b> <b>LIEU</b> <b>0312022</b> <b>N° D'ENREGISTREMENT</b> <b>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI</b> <b>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE</b> <b>PAR L'INPI</b> <b>Vos références pour ce dossier</b> <i>(facultatif)</i> AM 1982 - PGR/db		<b>1</b> <b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> <b>À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> <b>ATOFINA</b> Département Propriété Industrielle 4-8, cours Michelet - La Défense 10 F-92091 PARIS LA DEFENSE  A l'attention de Monsieur Pierre GRANET	
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2</b> <b>NATURE DE LA DEMANDE</b> <input checked="" type="checkbox"/> <b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/></li> <li>Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/></li> <li>Demande divisionnaire <input type="checkbox"/></li> <li><i>Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° Date <input type="text"/> N° Date <input type="text"/></li> <li>Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> N° Date <input type="text"/></li> </ul>			
<b>3</b> <b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)  AGENT DE VULCANISATION UTILISABLE POUR LES CAOUTCHOUCS DE TYPE EPDM			
<b>4</b> <b>DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>	
<b>5</b> <b>DEMANDEUR</b> (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		13 19 63 27 90	
Code APE-NAF		1 1 1 1	
Domicile ou siège	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	19 12 80 00 PUTEAUX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01 49 00 80 80	N° de télécopie (facultatif) 01 49 00 80 87
Adresse électronique (facultatif)		<input type="checkbox"/> <b>S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>	

Remplir impérativement la 2<sup>me</sup> page

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**  
**page 2/2**

**BR2**  
Secto

REMISE DES PIÈCES	Réervé à l'INPI
DATE	15 OCT 2003
LIEU	75 INPI PARIS
N° D'ENREGISTREMENT	0312022
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 W / 210502

<b>10 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>	
Nom GRANET	
Prénom Pierre	
Cabinet ou Société ATOFINA	
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel 10633	
Adresse	Rue 4-8, Cours Michelet - La Défense 10
	Code postal et ville 92109111 PARIS LA DEFENSE CEDEX
	Pays FRANCE
N ° de téléphone (facultatif) 01 49 00 89 68	
N ° de télécopie (facultatif) 01 49 00 80 87	
Adresse électronique (facultatif) pierre.granet@atofina.com	
<b>11 INVENTEUR (S)</b>	
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>12 RAPPORT DE RECHERCHE</b>	
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Etablissement immédiat ou établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)	
Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt	
<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>13 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>	
Uniquement pour les personnes physiques	
<input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenu antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="text"/>	
<b>14 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>	
<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint	
<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe	
<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	

Je certifie que la présente demande de brevet  
est conforme à la loi.

## AGENT DE VULCANISATION UTILISABLE POUR LES CAOUTCHOUCS DE TYPE EPDM

5 La présente invention a pour objet un nouvel agent de vulcanisation à base de polysulfures de poly(alkyl phénol) utilisable dans le domaine des caoutchoucs de type EPDM. Elle concerne également un procédé de vulcanisation le mettant en œuvre qui ne présente pas de risque relatif aux nitrosamines.

Les polysulfures de poly(alkyl phénol), connus sous la dénomination de Vultac®,  
10 sont des agents de vulcanisation largement utilisés dans l'industrie du caoutchouc comme donneurs de soufre. On entend par cette dernière expression désigner, dans le domaine des caoutchoucs, un composé (ou mélange de composés chimiques) qui est capable de libérer du soufre par chauffage à la température de vulcanisation, afin de réticuler les caoutchoucs ou élastomères, qui contiennent des doubles liaisons dans leur chaîne principale ou latérale. Les  
15 polysulfures de poly(alkyl phénol) contribuent en effet tant au bon déroulement de la réaction de vulcanisation qu'aux propriétés mécaniques des articles vulcanisés fabriqués à partir du caoutchouc naturel, des caoutchoucs synthétiques de type SBR (Styrène Butadiène Rubber) ou Chlorobutyle ou de leurs mélanges. Un de leurs avantages les plus appréciés est qu'ils ne possèdent pas d'azote ou de groupement amine, et ne peuvent pas par conséquent générer de  
20 nitrosamines ou contribuer à leur formation.

Dans le domaine du caoutchouc, la présence de nitrosamines est en effet perçue depuis longtemps comme une menace sérieuse pour la santé aussi bien des personnes qui travaillent dans les unités de fabrication que pour les utilisateurs ou les consommateurs qui sont en contact avec les articles vulcanisés après mise en forme. C'est pourquoi l'industrie du  
25 caoutchouc s'efforce continuellement d'éliminer ou de limiter les émissions de nitrosamines et les produits chimiques qui sont susceptibles d'en générer.

Les caoutchoucs de type EPDM (Ethylène Propylène Diène Monomère) sont obtenus par copolymérisation de l'éthylène, du propylène et d'un monomère diénique. Ils relèvent du domaine des caoutchoucs industriels, et sont particulièrement utilisés, après  
30 vulcanisation, dans la fabrication des profilés pour l'automobile ou pour le bâtiment. Ces derniers sont largement utilisés pour leurs propriétés mécaniques, leurs qualités d'étanchéité et leur tenue au vieillissement. On peut citer par exemple dans le domaine de l'automobile les profilés qui assurent l'étanchéité entre la vitre et la partie métallique de la portière, et dans le domaine du bâtiment les joints de vitrage.

L'incorporation des polysulfures de poly(alkyl phénol) durant la vulcanisation des caoutchoucs de type EPDM a été envisagée. Elle se heurte toutefois à un effet indésirable concernant la cinétique de vulcanisation. Elle entraîne en effet une augmentation notable de la 5 durée de la réaction de vulcanisation. Or cette durée est un paramètre critique qui conditionne la productivité de la fabrication des articles en caoutchoucs de type EPDM pour les industriels de ce secteur.

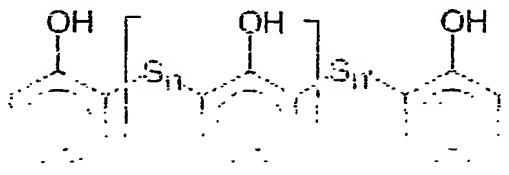
Seuls quelques agents de vulcanisation donneurs de soufre ne présentant pas de risque relatif aux nitrosamines ont été proposés pour la réticulation des élastomères de type 10 EPDM . On peut ainsi citer des composés appartenant à la famille des dithiolactames, tel le dithiodicaprolactame, à la famille des polythiophosphates, tels le bis(O,O-2-ethylhexylthiophosphoryl polysulfure ou encore à la famille des xanthates polysulfures.

Toutefois il est toujours souhaitable d'élargir la panoplie des agents de vulcanisation donneurs de soufre qui sont proposés dans le domaine de la mise au point des caoutchoucs 15 industriels (notamment des EPDM), afin que les spécialistes de ce domaine puissent réaliser les formulations complexes qui permettent d'atteindre l'optimisation des propriétés mécaniques requises pour les vulcanisats, tout en obtenant une durée de vulcanisation compatible avec les impératifs de productivité des unités de fabrication.

Il a été trouvé à présent un nouvel agent de vulcanisation donneur de soufre à base 20 de polysulfures de poly(alkyl phénol) qui ne présente pas de risque relativement à la formation de nitrosamines, et qui remédie de plus à l'inconvénient mentionné ci-dessus relatif à l'allongement indésirable de la durée de vulcanisation des compositions vulcanisables à base d'EPDM.

La présente invention a ainsi pour objet un agent de vulcanisation donneur de soufre 25 comportant la combinaison de :

- 10 à 90 % d'un produit (I) consistant en un mélange de polysulfures de poly(alkyl phénol) de formule :



dans laquelle :

- R est un radical alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,
- n et n' sont deux entiers, identiques ou différents, chacun étant supérieur
- 5 ou égal à 1 et inférieur ou égal à 8,
- p est un entier compris entre 0 et 50, et
- de 10 à 90% d'un composé de formule (II)



dans laquelle R' et R'', identiques ou différents, représentent chacun un atome

10 d'hydrogène ou un radical alkyle ou aryle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

Les pourcentages indiqués ci-dessus et dans l'ensemble du présent texte sont, en l'absence d'indications contraires, des pourcentages en poids.

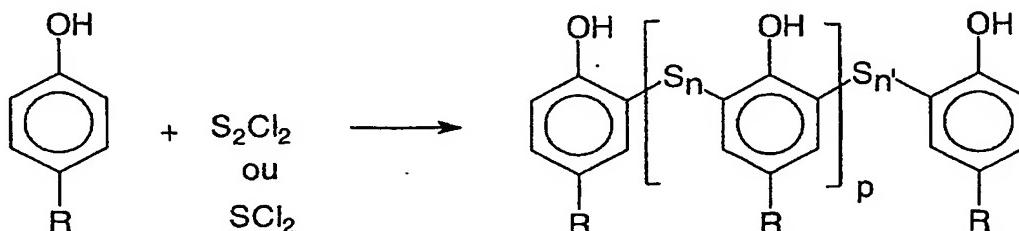
Il a en effet été constaté que l'incorporation dans une composition vulcanisable à base d'élastomère EPDM du composé (II) permet à la combinaison selon l'invention de présenter une durée de vulcanisation qui est, de manière surprenante, considérablement diminuée par rapport à celle résultant de l'incorporation du produit (I) seul.

On préfère utiliser dans la combinaison selon l'invention un produit de formule (I) dans laquelle R est un radical alkyle comprenant de 4 à 10 atomes de carbone, n et n' sont chacun supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 4, et p est un entier compris entre 0 et 20.

20 Selon une autre variante préférée, on utilise un composé de formule (II), dans laquelle R' et R'' représentent un radical alkyle comprenant de 1 à 3 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation plus particulièrement préféré, les radicaux R' et R'' de la formule (II) représentent un atome d'hydrogène, le composé II étant alors l'urée.

25 Les polysulfures de poly(alkyl phénol) de formule (I) sont connus depuis longtemps, et sont notamment commercialisés par la Société ATOFINA sous la dénomination VULTAC®. Ils peuvent être préparés par réaction du monochlorure ou du dichlorure de soufre sur un alkyl phénol, à une température comprise entre 100 et 200 °C, selon la réaction suivante :



On peut citer comme référence de fabrication de ces produits le brevet US 2 422 156 ou US 3 968 062.

Selon une autre variante préférée de l'invention, on utilise un mélange de composés 5 de formule (I) dans laquelle R est un radical alkyle comprenant au moins un carbone tertiaire par lequel R est relié au noyau aromatique.

Selon une variante davantage préférée, R est un radical tertio-butyle ou tertio-pentyle.

On utilise encore plus préférentiellement comme mélange de composés de formule 10 (I) un mélange dans lequel la valeur moyenne de n et de n' est d'environ 2, et la valeur moyenne de p est d'environ 5. Ces valeurs moyennes sont calculées par l'homme du métier à partir de données RMN du proton et par dosage pondéral du soufre.

La combinaison du produit (I) et du composé (II) est préparée par simple mélange physique intime de (I) et (II) à l'état pulvérulent.

15 La présente invention concerne également un procédé de vulcanisation d'une composition élastomérique de type EPDM ne présentant pas de risque relatif aux nitrosamines, comprenant l'incorporation dans la composition élastomérique vulcanisable d'une quantité efficace de l'agent de vulcanisation selon l'invention.

On entend désigner par composition élastomérique de type EPDM l'utilisation 20 comme élastomère d'un terpolymère comprenant des motifs dérivés de l'éthylène, du propylène et d'un monomère diénique. Ce dernier peut être :

- un diène conjugué comme l'isoprène ou le butadiène 1,3 ;
- un diène non conjugué comprenant de 5 à 25 atomes de carbone, comme le 1,4-pentadiène, le 1,4-hexadiène, le 1,5-hexadiène, le 2,5-diméthyl-1,5-hexadiène, 25 ou le 1,4-octadiène ;
- un diène cyclique comme le cyclopentadiène, le cyclohexadiène, le cyclooctadiène ou le dicyclopentadiène, ; ou encore
- un alkylidènenorbornène ou un alkénylnorbornène comme le 5-éthylidène-2-norbornène, 5-butylidène-2-norbornène, 2-méthyl-allyl-5-norbornène, 2-isoprényl-5-norbornène.

La composition élastomérique vulcanisable mise en œuvre dans le procédé selon l'invention peut incorporer comme élastomère un ou plusieurs terpolymères tels que définis précédemment.

5 Un terpolymère d'éthylène, de propylène et d'éthyldène norbornène est plus spécialement préféré.

Outre l'élastomère de type EPDM, la composition vulcanisable mise en œuvre dans le procédé selon l'invention comprend également un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation ne présentant pas de risque relatif aux nitrosamines. On peut citer notamment  
10 les composés appartenant à la famille des dithiophosphates métalliques, tels les dialkyl dithiophosphates de zinc, à la famille des sulfénamides dérivés du benzothiazole, tel le N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulfénamide et à la famille des dithiocarbamates tel le dibenzyl dithiocarbamate de Zinc. Ce dernier est un dérivé de la dibenzylamine, dont la nitrosamine correspondante n'est pas volatile et présente donc un risque limité ; il est de ce fait classé  
15 comme non dangereux.

La composition vulcanisable mise en œuvre comprend enfin les additifs usuels tels que charge renforçante, comme le noir de carbone, de l'huile paraffinique, et des activateurs de vulcanisation comme l'oxyde de zinc ou la stéarine.

La quantité d'agent de vulcanisation selon l'invention qui est incorporée dans la  
20 composition vulcanisable décrite précédemment varie selon la nature et la quantité des autres additifs et peut être déterminée commodément par l'homme du métier au moyen d'essais systématiques. En général une dose comprise entre 0,4 et 6 parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère, de préférence entre 0,8 et 3 est appropriée.

Après incorporation dans la composition vulcanisable des additifs précédemment  
25 décrits ainsi que du soufre, la composition vulcanisable est, après mise en forme (par exemple par moulage ou extrusion), vulcanisée par tout moyen connu de l'homme du métier, tel que par simple chauffage.

La présente invention est illustrée à titre non limitatif par les exemples suivants.

30

Dans ces exemples on utilise comme produit (I) un mélange de composés de formule (I) dans laquelle R est un radical tertio-butyle, la valeur moyenne de n et de n' est d'environ 2, et la valeur moyenne de p est d'environ 5. Ce produit est disponible sous la dénomination de Vultac TB7® auprès de la société ATOFINA. Le produit (II) utilisé est l'urée.

35

**Exemple 1 :** Agent de vulcanisation comprenant 80 % de Vultac TB7® et 20 % d'urée:

L'agent de vulcanisation est préparé par simple mélange du produit (I) et du 5 composé de formule (II) à l'état pulvérulent.

**Exemple 2 :** Composition vulcanisable comprenant l'agent de vulcanisation de l'exemple 1 et un terpolymère d'éthylène, de propylène et d'éthyldène norbornène :

10           **2.1. Préparation de la composition :**

On prépare, dans une première étape, un mélange maître comprenant l'élastomère, la charge renforçante et des additifs non soufrés. On procède par simple mélange à température ambiante dans un mélangeur interne de 2 litres de type Banbury tournant à 25 tours/minute.

La teneur des différents ingrédients utilisés pour préparer ce mélange maître est 15 indiquée dans le tableau (A) ci-après. Cette teneur est exprimée en grammes.

Tableau (A)

Ingrédient	Caractéristique	Teneur (g)
Terpolymère éthylène (64%), propylène (27,5%), éthyldène norbornène (8,5%)	(1)	60
Terpolymère éthylène (67%), propylène (28,5%), éthyldène norbornène (4,5%)	(2)	70
Noir de carbone	(3)	80
Craie	(4)	70
Huile paraffinique	(5)	50
Oxyde de zinc	(6)	5
Acide stéarique	(7)	1
<b>TOTAL</b>		336

- (3) vendu sous la désignation commerciale N660 par la société CABOT  
5 (4) charge non renforçante  
(5) vendue sous la désignation commerciale Flexon 876 par la société ESSO  
(6) et (7) activateurs de vulcanisation

Dans une deuxième étape, le mélange maître du tableau (A) est transféré dans un mélangeur à cylindres et porté à une température de 45°C. On prépare alors la composition vulcanisable par incorporation successive du soufre, puis des ingrédients indiqués dans le 10 tableau (B) ci-dessous :

Tableau (B)

Ingrédient	Caractéristique	Teneur (en g)
Mélange maître du tableau (A)		336
Mélange à 80% de soufre	(8)	0,5
Mélange à 80% de 2-mercaptopbenzothiazole	(9)	1,5
Mélange à 70% de dibenzyl dithiocarbamate de zinc	(10)	3,15
Vultac® TB7 / urée : 80/20 %		1,5
(agent de vulcanisation de l'exemple 1)		

Les caractéristiques des ingrédients utilisés sont les suivantes :

- 15 (8) Produit vendu par la société MLPC sous la dénomination de S 80 GA F500, contenant 80% de soufre et environ 20% d'élastomère.
- (9) Accélérateur de vulcanisation ne générant pas de nitrosamine vendu par la société MLPC sous la dénomination commerciale de MBT 80 GA F500 U contenant 80% de 2-mercaptopbenzothiazole et environ 20% d'élastomère
- 20 (10) Accélérateur de vulcanisation non toxique car générant une nitrosamine non volatile vendu par la société MLPC sous la dénomination commerciale de ZBEC 70 GA F100, contenant 70% de dibenzyl dithiocarbamate de zinc et environ 30% d'élastomère

## 2.2. Détermination par rhéométrie du t90 :

- 25 Le t90 est le temps, exprimé en minutes, correspondant à 90% de la vulcanisation complète. Il représente la durée de la réaction de vulcanisation.

Ce temps est déterminé à l'aide d'un rhéomètre à disque oscillant conformément à la norme française NF T 43-015. Selon cette norme, une éprouvette de caoutchouc est ainsi comprimée dans une chambre étanche et maintenue à une température constante (fixée à 180°C dans les conditions de test). Un disque biconique est noyé à l'intérieur de l'échantillon 5 et oscille avec une faible amplitude. Cette action exerce une force de cisaillement sur l'éprouvette et le couple nécessaire à l'oscillation du disque dépend de la rigidité (module de cisaillement) du caoutchouc, ce dernier augmentant lorsque la réaction de vulcanisation commence. L'évolution du couple en fonction du temps est alors enregistrée en fonction du temps.

10 Le t<sub>90</sub> est ainsi déterminé par le temps correspondant à 90% du couple obtenu le plus élevé en fin d'enregistrement qui correspond à l'achèvement de la vulcanisation.

Le résultat du t<sub>90</sub> concernant la composition vulcanisable est indiqué dans le tableau (C) ci-après.

15

Exemple 3 (comparatif) :

On répète l'exemple 2 en incorporant à la place de 1,5 g de la combinaison Vultac® TB7/urée, 1,2 g de Vultac® TB7.

Le résultat de t<sub>90</sub> est indiqué dans le tableau (C).

20

Exemple 4 (comparatif) :

On répète l'exemple 2 en incorporant à la place de 1,5 g de la combinaison Vultac® TB7/urée, 0,3 g d'urée.

Le résultat de t<sub>90</sub> est indiqué dans le tableau (C) ci-dessous.

25

Tableau (C)

Composition vulcanisable	Exemple 2 (Vultac® TE7/urée : 30/20 %)	Exemple 3 (comparatif) (Vultac® TB7)	Exemple 4 (comparatif) (urée)
URÉE	70	41	17

durée de vulcanisation de l'exemple 2 est ainsi compatible avec les contraintes de productivité requises dans les unités de fabrication des articles vulcanisés à base d'EPDM.

5      **Exemple 5 :** Agent de vulcanisation comprenant 50 % de Vultac® TB7 et 50 % d'urée :

Cet agent est préparé en répétant le mode de préparation de l'exemple 1.

10     **Exemple 6 :** Composition vulcanisable comprenant l'agent de vulcanisation de l'exemple 5 et un terpolymère d'éthylène, de propylène et d'éthylidène norbornène :

15

Tableau (D)

Ingrédient	Caractéristique	Teneur (g)
Terpolymère éthylène (48,59%), propylène (42,41%), éthylidène norbornène (9%)	(11)	100
Oxyde de zinc	(12)	5
Acide stéarique	(13)	1
Noir de carbone	(14)	70
Noir de carbone	(15)	40
Huile paraffinique	(5)	70
TOTAL		286

Les caractéristiques des ingrédients utilisés sont les suivantes :

(11) terpolymère vendu sous la dénomination commerciale EPDM Keltan® 4903Z par la société DSM Elastomers.

20     (12) et (13) activateurs de vulcanisation

(14) vendu sous la désignation commerciale N550 par la société CABOT

(15) vendu sous la désignation commerciale N770 par la société CABOT

25     Comme à l'exemple 2, on prépare à partir de ce mélange maître les compositions vulcanisables constituées des ingrédients indiqués dans le tableau (E) ci-dessous :

Tableau (E)

Ingrédient	Caractéristique	Teneur (g)
Mélange maître du tableau (C)		286
Mélange à 80% de soufre	(8)	0,5
Mélange à 80% de 2-mercaptobenzothiazole	(9)	1,5
Mélange à 80% de N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide	(16)	1
Mélange à 50% de dialkyldithiophosphate de zinc	(17)	4,4
Vultac® TB7 / urée : 50/50 (agent de vulcanisation de l'exemple 5)		1,5

avec :

5 (16) Accélérateur de vulcanisation ne générant pas de nitrosamine vendu par la société MLPC sous la dénomination commerciale de CBS 80 GA F500 U, contenant 80% de N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide et environ 20% d'élastomère

(17) Accélérateur de vulcanisation ne générant pas de nitrosamine vendu par la société MLPC sous la dénomination commerciale de ZDTP 50 GA F500, contenant 50% de dialkyldithiophosphate de zinc et environ 50% d'élastomère.

10

#### 6.2. Mesure du t90 :

En procédant comme à l'exemple 2, on obtient le résultat indiqué dans le tableau (F) ci-après.

15 Exemple 7 : Composition vulcanisable comprenant l'agent de vulcanisation de l'exemple 1 et un terpolymère d'éthylène, de propylène et d'éthyldène norbornène :

On repète l'exemple 6 en incorporant en lieu et place de l'agent de vulcanisation de l'exemple 5 celui de l'exemple 1.

16

Le résultat obtenu est indiqué dans le tableau (F).

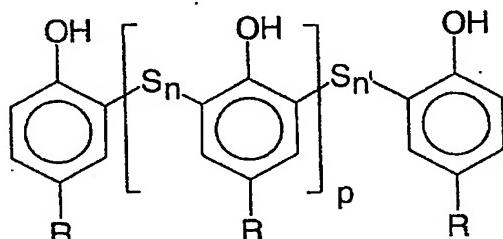
Tableau (F)

Composition vulcanisable	Exemple 6 (Vultac® TB7/urée : 50/50 %)	Exemple 7 (Vultac® TB7/urée : 80/20 %)
t90 (en minute et seconde)	1min 11s	1min 39s

5 La combinaison Vultac® TB7/urée : 50/50 % conduit à une durée de vulcanisation qui est avantageusement encore abaissée par rapport à celle obtenue avec la combinaison Vultac® TB7/urée : 80/20 %.

## REVENDICATIONS

1. Agent de vulcanisation donneur de soufre comprenant la combinaison de :
- 5 - 10 à 90 % d'un produit (I) consistant en un mélange de polysulfures de poly(alkyl phénol) de formule :



(I)

dans laquelle :

- 10 - R est un radical alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,
- n et n' sont deux entiers, identiques ou différents, chacun étant supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 8,
- p est un entier compris entre 0 et 50, et
- de 10 à 90% d'un composé de formule (II)



15

dans laquelle R' et R'', identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou aryle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

2. Agent de vulcanisation selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise
- 20 un produit de formule (I) dans laquelle R est un radical alkyle comprenant de 4 à 10 atomes de carbone, n et n' sont chacun supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 4, et p est un entier compris entre 0 et 20.

3. Agent de vulcanisation selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce
- 25 que l'on utilise un composé de formule (II) dans laquelle R' et R'' représentent un radical

... 101 DEPUIS ...

5. Agent de vulcanisation selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on utilise un mélange de composés de formule (I) dans laquelle R est un radical alkyle comprenant au moins un carbone tertiaire par lequel R est relié au noyau aromatique.

5

6. Agent de vulcanisation selon la revendication 5, caractérisé en ce que R est un radical tertio-butyle ou tertio-pentyle.

7. Agent de vulcanisation selon la revendication 6, caractérisé en ce que le mélange  
10 de composés de formule (I) est tel que la valeur moyenne de n et de n' est d'environ 2, et la valeur moyenne de p est d'environ 5.

8. Procédé de vulcanisation d'une composition élastomérique de type EPDM ne présentant pas de risque relatif aux nitrosamines, comprenant l'incorporation dans la  
15 composition élastomérique vulcanisable d'une quantité efficace de l'agent de vulcanisation selon l'une des revendications 1 à 7.

9. Procédé de vulcanisation selon la revendication 8, caractérisé en ce que la composition élastomérique incorpore comme élastomère un ou plusieurs terpolymères  
20 d'éthylène, de propylène et d'éthylidène norbornène.

10. Procédé de vulcanisation selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que la quantité efficace d'agent de vulcanisation est comprise entre 0,4 et 6 parties en poids pour 100 parties en poids d'élastomère, de préférence entre 0,8 et 3.

25

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION**

**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

**INV**

Vos références pour ce dossier ( <i>facultatif</i> )	AM 1982 - PGR/db
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	03/12/2022

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

AGENT DE VULVANISATION UTILISABLE POUR LES CAOUTCHOUCS DE TYPE EPDM

**LE(S) DEMANDEUR(S) :**

ATOFINA  
4-8, Cours Michelet  
F-92800 PUTEAUX  
FRANCE

**DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :**

<input checked="" type="checkbox"/> Nom	AUBERT	
Prénoms	Thierry	
Adresse	Rue	24, rue de Suède
	Code postal et ville	[6 4 0 0 0] PAU
Société d'appartenance ( <i>facultatif</i> )		
<input checked="" type="checkbox"/> Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	[ ] [ ] [ ] [ ] [ ]
Société d'appartenance ( <i>facultatif</i> )		
<input checked="" type="checkbox"/> Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	[ ] [ ] [ ] [ ] [ ]
Société d'appartenance ( <i>facultatif</i> )		

P'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S) :

.....

.....

.....

.....

# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/FR04/002526

International filing date: 07 October 2004 (07.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR  
Number: 0312022  
Filing date: 15 October 2003 (15.10.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 07 January 2005 (07.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse